

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

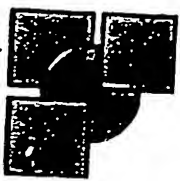
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



RWS Group, LLC
www.translate.com

340 Brannon Street, 5th Flr
San Francisco, CA 94107
tel: 415-512-8800
fax: 415-512-8982

TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
(12) Unexamined Patent Gazette (A)
(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 6-29032
(43) Disclosure Date: February 4, 1994

(51) <u>Int. Cl.</u> ⁵	Identification <u>Symbol</u>	JPO <u>File No.</u>	<u>FI</u>	Technical Classification Field
H01M 8/02 8/10		E 9062-4K 9062-4K		

Request for Examination: Not filed
(3 pages total [in original])

Number of Claims: 2

- (21) Application No.: 4-180977
(22) Filing Date: July 8, 1992
(71) Applicant: 000002130 SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.
(72) Inventor: OKA, Yoshio
(72) Inventor: SAKAMOTO, Takeshi
(74) Agent: AOYAMA, Shigeru, Patent Attorney

(54) [Title of the Invention] Polymer electrolyte film and production thereof
(57) [Abstract]

[Constitution] A polymer electrolyte film, comprising a porous polymer film produced by stretching, and an ion exchange resin present at least within the pores of said porous film.

[Effects] Prevents rupture of the polymer electrolyte film due to expansion and contraction of the ion exchange resin occurring during operation of the unit in which the

polymer electrolyte film is installed, thereby prolonging the life of the polymer electrolyte film and thus extending the life of a solid polymer fuel cell or water electrolysis unit in which it is installed.

[Claims]

[Claim 1] A polymer electrolyte film, comprising a porous polymer film produced by stretching, and an ion exchange resin present at least within the pores of said porous film.

[Claim 2] A method for producing a polymer electrolyte film, characterized in that a porous polymer film produced by stretching is impregnated with a solution of an ion exchange resin, followed by removal of the solvent.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Utilization] The present invention relates to a polymer electrolyte film for use in solid polymer fuel cells, water electrolysis units, and the like, [and particularly to] a polymer electrolyte film that does not experience rupture with repeated deformation occurring under the operating conditions of the unit; and to a production method for such a film.

[0002]

[Prior Art] Demand is growing for improved energy efficiency on the part of polymer electrolyte films for use in solid polymer fuel cells, water electrolysis units, and the like. This necessitates reductions in the film resistance of polymer electrolyte films, to which end attempts are being made to reduce film thickness. However, thinner films inevitably have lower strength, making the electrolyte film susceptible to rupture when installed in a solid polymer fuel cell or water electrolysis unit, to splitting due to the pressure differential across the installed film, or to cracking of seal portions situated about the periphery of the film.

[0003] To prevent such damage, Examined Patent Publication (Kokoku) 1-57693 proposes a method of embedding an ion exchange resin in woven fabric by way of a polymer electrolyte film and production method therefor.

[0004]

[Problems Which the Invention Attempts to Solve] Polymer electrolyte films employing conventional reinforcing materials such as woven fabric can experience peeling at the woven fabric fiber-ion exchange resin interface, resulting in shedding of the ion exchange resin so as to leave holes in the polymer electrolyte film.

[0005] A possible cause of this phenomenon is as follows. Changes in the water content of the ion exchange resin cause it to expand and contract. The woven fabric used

as the reinforcing material for the polymer electrolyte film, on the other hand, acts to constrain expansion and contraction of the ion exchange resin, thereby creating stress at the woven fabric fiber-ion exchange resin interface. Accordingly, in devices wherein operating conditions (e.g. output) fluctuate cyclically, such as a water electrolysis unit or solid polymer fuel cell, the repeated stress will eventually result in separation at the interface.

[0006]

[Means Used to Solve the Problems] The inventors perfected the invention as a result of extensive research directed towards a polymer electrolyte film that would not rupture despite cyclical fluctuations in the water content of the ion exchange resin. The invention resides in a polymer electrolyte film comprising a porous polymer film produced by stretching, and an ion exchange resin present at least within the pores of said porous film; and in a method for producing a polymer electrolyte film characterized in that a porous polymer film produced by stretching is impregnated with a solution of an ion exchange resin, followed by removal of the solvent.

[0007] The porous polymer film used in the invention may be produced in the following manner. A fluororesin (e.g., polytetrafluoroethylene, etc.) or other resin (e.g., polypropylene, polyethylene, etc.) is subjected to stretching along at least one axis at a temperature below the crystal melting point of the material, and then in the stretched state to heating to above the crystal melting point of the material, as taught in Unexamined Patent Application (Kokai) 42-13560 and Unexamined Patent Application (Kokai) 51-18991, to produce the three-dimensional network structure polymer porous [film] used in the invention. Preferred thickness for the porous film used in the polymer electrolyte film of the invention is from 10 to 200 μm , preferred mean pore size is from 0.1 to 10 μm , and preferred void content is from 50 to 95%.

[0008]

[Operation of the Invention] Where a polymer electrolyte film comprises a porous polymer film produced by stretching, and an ion exchange resin present at least within the pores of this porous film, rupture of the polymer electrolyte film due to cyclically fluctuating operating conditions during operation of a device can be prevented. While the reasons for this are not fully understood, the following hypothesis is possible.

[0009] Since a porous polymer film produced by stretching has a three-dimensional network structure, it can stretch and contract in any direction. Accordingly, polymer electrolyte films comprising porous polymer film produced by stretching and an ion exchange resin present at least within the pores of the porous film can stretch and contract in association with expansion and contraction of the ion exchange resin, rendering the

material resistant to separation at the ion exchange resin-porous polymer film interface and preventing rupture of the polymer electrolyte film.

[0010] The use of a porous film produced by biaxial stretching affords a more developed three-dimensional network structure, as a result of which polymer electrolyte films comprising porous polymer film produced by biaxial stretching and an ion exchange resin present at least within the pores of the porous film can stretch and contract appreciably in association with expansion and contraction of the ion exchange resin, rendering the material even more resistant to separation at the ion exchange resin-porous polymer film interface and enhancing the effect of preventing rupture of the polymer electrolyte film.

[0011] The polymer electrolyte film of the invention will in preferred practice be prepared by impregnating a porous polymer film with a solution of an ion exchange resin and then drying to anchor the ion exchange resin to the porous polymer film. The solvent may be selected with reference to the type of ion exchange resin; for the perfluorocarbonsulfonic acid used in the Example, for instance, isopropanol or other such solvent is preferred.

[0012] The ion exchange resin concentration in the solvent is typically from 1 to 5%. Excessively low concentrations will necessitate repeated impregnation and drying processes in order to impregnate the porous polymer film with the required amount of the ion exchange resin, while excessively high concentrations will result in high solution viscosity, making for a difficult impregnation process or resulting insufficient penetration of the solution into the porous film.

[0013] Drying temperature is likewise selected as appropriate for the type of solvent being used. Drying may be conducted in partial vacuum where needed.

[0014] When dry, the ion exchange resin content of the porous polymer film is from 1 to 100 g per 1 g of porous film, and preferably from 10 to 40 g.

[0015]

[Examples]

Example 1

(I) A porous film of stretched polytetrafluoroethylene (mean pore size 1 μm ; thickness 50 μm ; porosity 90%) was impregnated with a 5 wt% isopropyl alcohol solution (ex Aldrich Chemical) of perfluorocarbonsulfonic acid (NAFION ex DuPont) and dried at 60°C. (II) The film was subjected to heat treatment for 5 minutes at 140°C. Processes (I) and (II) were repeated until pinholes were no longer observed (five cycles).

[0016] The film was then immersed for one hour in 1 N sulfuric acid at 60-70°C and then immersed for one hour in purified water at 60-70°C, to effect substitution of the end groups of the ion exchange resin chains with $\text{-SO}_3\text{H}$ [moieties].

[0017] Comparative Example 1

A 25-mesh doup weave composed of a 200-denier polytetrafluoroethylene multifilament weft and a 200-denier polytetrafluoroethylene multifilament warp was selected as the As woven reinforcing fabric. The woven reinforcing fabric was (I) impregnated with 5 wt% NAFION solution (ex Aldrich Chemical), dried at 60°C, and then (II) subjected to heat treatment for 5 minutes at 140°C. Until pinholes were no longer observed, processes (I) and (II) were repeated (five cycles) until film thickness of 50 μm was reached. No pinholes were noted.

[0018] The film was then immersed for one hour in 1 N sulfuric acid at 60-70°C and then immersed for one hour in purified water at 60-70°C, to effect substitution of the end groups of the ion exchange resin chains with $\text{-SO}_3\text{H}$ [moieties].

[0019] The films prepared in Example 1 and Comparative Example were subjected to an "expansion cycle test." After the test, while no pinholes were noted in [the film of] Example 1, pinholes occurred over 20% of the film of Comparative Example 1.

[0020] The "expansion cycle test" was conducted as follows. The polymer electrolyte film was cut into a disk 6 cm in diameter, and a O-ring was arranged on the peripheral area (5-cm diameter) thereof, sandwiched from above by a presser element of donut configuration. The presser element was secured in place at six locations with nuts and bolts, and [the assembly] was immersed in 90°C purified water for 5 minutes, removed, and then dried for 5 minutes at 100°C. This immersion/drying process was repeated for 10 cycles, after which time the films were examined visually for holes produced by shedding of the ion exchange resin. Examinations was also made of air leaks through the film created when one side of the film was pressurized, and of pinholes.

[0021]

[Effects of the Invention] The polymer electrolyte film of the invention is effective in preventing rupture of the polymer electrolyte film with repeated expansion and contraction of the ion exchange resin occurring during operation of the unit in which the polymer electrolyte film is installed, and is therefore advantageous for use in fields such as solid polymer fuel cells and water electrolysis units.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-29032

(43)公開日 平成6年(1994)2月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9062-4K		
8/10		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-180977

(22)出願日 平成4年(1992)7月8日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 岡 良雄

大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 坂本 健

大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 高分子電解質膜及びその製造法

(57)【要約】

【構成】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜。

【効果】 高分子電解質膜を取り付けた装置の運転中に生じるイオン交換樹脂の膨潤、収縮の繰り返しに起因する高分子電解質膜の破損を防止し、高分子電解質膜の寿命、ひいてはそれを取り付けた固体高分子燃料電池や水電解装置などの寿命が延びる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜。

【請求項2】 延伸により作製された高分子多孔膜にイオン交換樹脂の溶液を含浸させ、次いで溶媒を除去することを特徴とする高分子電解質膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池、水電解装置などに用いる高分子電解質膜であって、装置の運転状況の繰り返し変化に対する破損のない高分子電解質膜及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池及び水電解装置などに用いる高分子電解質膜は、エネルギー効率の改善が求められており、そのためには高分子電解質膜の膜抵抗を低減する必要がある、そこで膜厚の減少が図られている。しかし、膜厚が薄くなると必然的に強度が低下するので、電解質膜を固体高分子型燃料電池や水電解装置に組み込む際に破れたり、組み込んだ後に膜の両側の圧力差によって膜が破裂したり、膜周辺の封止部分が裂けたりすることがある。

【0003】 このような損傷を防ぐため、高分子電解質膜及びその製造技術として特公平1-57693号は、イオン交換樹脂を織布に埋め込む方法を提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の織布などを補強材として用いた高分子電解質膜は、織布の繊維とイオン交換樹脂との界面にはがれが生じることがあり、その結果、イオン交換樹脂の脱落によって高分子電解質膜に穴があいてしまうなどの問題があった。

【0005】 その原因は以下の様に考えられる。イオン交換樹脂は水分の含有量の変化により膨潤及び収縮を起こす。一方、高分子電解質膜の補強材として用いられる織布は、このイオン交換樹脂の膨潤、収縮に対して、これを抑制する働きをし、織布の繊維とイオン交換樹脂の界面に応力が加わる。従って、水電解装置および固体高分子型燃料電池などのように、運転状況（出力など）が繰り返し変動する装置内では、上記応力の繰り返し発生により、界面に剥離が生ずるものと考えられる。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、たとえイオン交換樹脂の含水量の変化が繰り返し生じても破損しない高分子電解質膜を開発すべく検討を続けた結果、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は、延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜、および延伸により作製された高分子多孔膜にイオン交換樹脂の溶液を含浸させ、次いで溶媒を除去することを特

徴とする高分子電解質膜の製造方法にある。

【0007】 本発明において用いる高分子多孔膜は以下の様にして作製されたものである。フッ素樹脂（たとえば、ポリテトラフルオロエチレンなど）またはその他の樹脂（たとえば、ポリプロピレン、ポリエチレンなど）を特公昭42-13560号や特公昭51-18991号の様に結晶融点以下の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで延伸状態のまま結晶融点以上に加熱することにより3次元の網目構造の、本発明で用いる高分子多孔質とする。本発明の高分子電解質膜に用いる多孔質膜の好ましい膜厚は、10~200 μ m、好ましい平均孔径は、0.1~10 μ m、好ましい気孔率は、50~95%である。

【0008】

【作用】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜は、装置運転中の運転状況の繰り返し変化などに起因して生じる高分子電解質膜の破損を防ぐことができる。その理由は、必ずしも明らかでないが以下の通りであると考えられる。

【0009】 延伸により作製された高分子多孔膜は、3次元的な網目構造を有するため、どの方向に対しても伸縮性がある。従って延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜は、イオン交換樹脂の膨潤、収縮に応じて伸縮するので、イオン交換樹脂と高分子多孔膜の界面ではがれが生じにくくなり、高分子電解質膜の破損が防止される。

【0010】 また、2軸延伸により作製した多孔膜を用いると、3次元的な網目構造がさらに発達しているため、2軸延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子多孔膜はイオン交換樹脂の膨潤、収縮に応じてより大きく伸縮するから、イオン交換樹脂と高分子多孔膜の界面ではがれが一層生じにくくなり、高分子電解質膜の破損を防止する効果が増大する。

【0011】 本発明の高分子電解質膜は、好ましくはイオン交換樹脂の溶液を高分子多孔膜に含浸させ、その後乾燥させ、イオン交換樹脂を高分子多孔膜に定着させて製造する。溶剤は、イオン交換樹脂の種類に応じて選択すればよく、たとえば実施例で使用したパーフルオロカーボンスルホン酸の場合、イソプロパノールなどの溶剤が好ましく用いられる。

【0012】 溶剤中のイオン交換樹脂の濃度は、通常1~5%である。あまり濃度が低いと、必要な量のイオン交換樹脂を高分子多孔質膜に含有させるのに、含浸、乾燥工程を繰り返さなければならず、一方濃度が高すぎると、溶液の粘度が高くなって、含浸操作が面倒になり、あるいは、多孔質膜の内部まで溶液が十分浸透しない。

【0013】 乾燥温度も溶剤の種類に応じて適宜選択す

ればよく、必要なら減圧で乾燥してもよい。

【0014】乾燥後の高分子多孔質膜中のイオン交換樹脂の量は、多孔質膜1g当たり1~100g、好ましくは10~40gである。

【0015】

【実施例】

実施例1

(I)ポリテトラフルオロエチレンを延伸して作製した多孔膜(平均孔径 $1\mu\text{m}$ 、膜厚 $50\mu\text{m}$ 、多孔率90%)に、パーフルオロカーボンスルホン酸[ナフィオン(Nafion, 登録商標)、デュポン(DuPont)社]のイソプロピルアルコール5重量%溶液(アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)社)を含浸させ、60℃で乾燥させた。(II)この後、140℃で5分間、膜を熱処理した。ピンホールがなくなるまで(I)と(II)の操作を繰り返した(5回)。

【0016】次に、この膜を1N硫酸中に60~70℃で1時間浸漬した後、60~70℃で純水中に1時間浸漬して、イオン交換樹脂の側鎖の末端基を $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換した。

【0017】比較例1

補強用織布として、200デニールのポリテトラフルオロエチレンマルチフィラメントを横糸とし、200デニールのポリテトラフルオロエチレンマルチフィラメントを縦糸として25メッシュに絡み織りしたものをを用いた。この補強用織布に、(I)5重量%のナフィオン溶液(アルドリッチ・ケミカル社製)を含浸させ、60℃で乾燥させた。(II)この後、140℃で5分間熱処理した。ピン

ホールがなくなるまで(I)と(II)の操作を、膜厚が $50\mu\text{m}$ になるまで繰り返した(5回)。ピンホールは見られなかった。

【0018】次に、この膜を1N硫酸中に60~70℃で1時間浸漬した後、60~70℃で純水中に1時間浸漬し、イオン交換樹脂の側鎖の末端基を $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換した。

【0019】実施例1及び比較例1で得られた膜それぞれを、「膨潤サイクルテスト」に付した。その結果、実施例1ではテスト後ピンホールは見られなかったが、比較例1の膜では20%にピンホールが発生した。

【0020】「膨潤サイクルテスト」は以下のように行う。高分子電解質膜を直径6cmの円形に切り、外周部(直径5cm)のところにO-リングを乗せ、ドーナツ状押え具で上下から挟み、押え具の6箇所をボルト/ナットで固定し、90℃の純水中に5分間浸漬した後に取り出し、100℃で5分間乾燥させる。この浸漬乾燥工程をを10回繰り返した後、イオン交換樹脂の脱落による穴の有無を目視により観察し、かつ膜の一方の面より加圧した場合の他方の面への空気のもれの有無を観察して、ピンホールの有無を評価する。

【0021】

【発明の効果】本発明の高分子電解質膜は、それを取り付けた装置の運転中に生じるイオン交換樹脂の膨潤、収縮の繰り返しに起因する高分子電解質膜の破損を防止する効果がある。従って、固体高分子型燃料電池や水電解装置などの分野で利用すると効果的である。

File 347:JAPIO Oct 1976-2002/Feb(Updated 020604)

(c) 2002 JPO & JAPIO

*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

1/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04385132

HIGH POLYMER ELECTROLYTE FILM AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 06-029032 [JP 6029032 A]

PUBLISHED: February 04, 1994 (19940204)

INVENTOR(s): OKA YOSHIO

SAKAMOTO TAKESHI

APPLICANT(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 04-180977 [JP 92180977]

FILED: July 08, 1992 (19920708)

INTL CLASS: [5] H01M-008/02; H01M-008/10

JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 35.0 (NEW ENERGY SOURCES -- General)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1544, Vol. 18, No. 238, Pg. 16, May 06, 1994 (19940506)

ABSTRACT

PURPOSE: To prolong the lifetime of a highpolymer electrolyte film and accordingly that of a solid high polymer fuel cell or an aqueous electrolyzing device, in which the electrolyte film is installed, by preventing breakage of the high polymer electrolyte film resulting from repetitive swelling and contraction of an ion exchange resin produced during operation of a device in which the high polymer electrolyte film is installed.

CONSTITUTION: A high polymer electrolyte film concerned is formed from a high polymer porous film prepared by elongation and an ion exchange resin contained at least in the pores of the porous film.